

Secondary battery with lithium ion aqueous solution

Publication number: CN1097526

Publication date: 1995-01-18

Inventor: HUAQUAN YANG (CN); FENGXIANG CHEN (CN);
BINGXIONG LIN (CN)

Applicant: UNIV BEIJING (CN)

Classification:

- **International:** *H01M4/48; H01M10/36; H01M4/48; H01M10/36*; (IPC1-7): H01M4/48; H01M4/38; H01M10/26

- **European:** H01M4/48; H01M10/36

Application number: CN19931008612 19930710

Priority number(s): CN19931008612 19930710

Also published as:



CN1059757C (C)

Report a data error here

Abstract of **CN1097526**

The battery has cathode whose active matter is compound oxide of lithium and transition element and anode made of low-activity harmless metal instead of lithium or its alloy. It has an open-circuit voltage similar to that of Ni/Cd and Zn/Ni ones and features better reversibility and deep charging or discharging.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

English translation of the relevant part of Document 5 (CN 1097526 A)

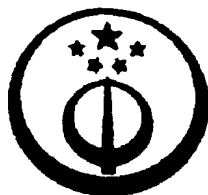
Example 4

According to the preparation method as described above, a battery is manufactured, which comprises a positive electrode containing positive electrode active materials as represented by formula $\text{LiMn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{O}_2$, a negative electrode of zinc plate, and a LiOH electrolyte aqueous solution with a concentration of 5 M. The main properties of the battery are as follows:

Open circuit voltage:	1.50-2.00 V
Average discharge voltage:	1.25 V
Cut-off discharge voltage:	0.90 V
Discharge duration time:	180 min (1.6-2.0 mAh/cm ² constant-current discharge)
Specific capacity:	150 Ahr/g (positive electrode active materials),

wherein the X-diffraction analysis results of the positive electrode active materials are shown in Figure 7.

The charge-discharge curve of the battery is shown in Figure 8.



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93108612.4

[51]Int.Cl⁵

[43]公开日 1995 年 1 月 18 日

H01M 4/48

[22]申请日 93.7.10

[71]申请人 北京大学

地址 100871北京市海淀区北京大学

[72]发明人 杨华铨 陈凤翔 林炳雄

[74]专利代理机构 北京大学专利事务所

代理人 周 政

H01M 4/38 H01M 10/26

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 二次锂离子水溶液电池

[57]摘要

本发明涉及一类二次锂离子水溶液电池。该类电池的阴极活性物为锂与过渡元素复合氧化物。阳极用低活性、无害的金属代替锂或其合金。本发明的电池避免了使用非水溶液和含有有害物质的锂盐作电解质。该类电池的开路电压与市售的 Ni/Cd/ 和 Zn/Mn 电池相似, 并有良好的可逆性、能耐深充、深放, 应用前景好。

权 利 要 求 书

1. 一类新型的二次锂离子水溶液电池, 该类电池的特征是, 它主要包括:

(1) 阴极: 主要由下列通式 (I) 或 (II) 所表示的阴极活性物质, 即锂与过渡元素复合氧化物和石墨以及聚四氟乙烯, 依次按它们的重量比 1: (2.5-5): (0.1-0.5), 混合在一起, 在镍网上压制而成,



M代表Ni、Co、Mn、Fe、Cu或Cr中的一种或两种元素,

N代表Ni、Co、Fe、Mn、Cr、Zn或Cu,

$$0 < x < 1.3 \quad 0 < y < 0.5;$$



M'代表Fe、Cu、Co、Zn、Ni或Cr,

N'主要代表Mn,

$$0 < x' < 1.0 \quad 0 < y' < 1;$$

(2) 阳极: 为Mg、Ni或Zn;

(3) 电解质溶液: 为 4—5 摩尔的氢氧化锂水溶液。

2. 按照权利要求 1 所述的电池, 其特征在于, 所述的阴极活性物质为通式 (I) 所代表的化合物, 式中的 $0 < y < 0.4$, $1 > 1-y > 0.6$, 或者是通式 (II) 所代表的化合物, 式中的 $0.2 < y' < 0.4$, $1.8 > 2-y' > 1.6$ 。

3. 按照权利要求 1 或 2 所述的电池, 其特征在于, 所述的阴极活性物质为 $\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{1.75}\text{O}_4$, 阳极为锌片, 电解质溶液为 5 摩尔的氢氧化锂水溶液。

4. 按照权利要求 1 或 2 所述的电池, 其特征在于, 所述的阴极活性物质为 $\text{Li}_{0.9}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{1.75}\text{O}_4$, 阳极为锌片, 电解质溶液为 4.5 摩尔的氢氧化锂水溶液。

5. 按照权利要求 1 或 2 所述的电池, 其特征在于, 所述的阴极活性物质为 $\text{LiNi}_{0.27}\text{Co}_{0.73}\text{O}_2$, 阳极为锌片, 电解质溶液为 5 摩尔的氢氧化锂水溶液。

6. 按照权利要求 1 或 2 所述的电池, 其特征在于, 所述的阴极活性物质为 $\text{LiMn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{O}_2$, 阳极为锌片, 电解质溶液为 5 摩尔的氢氧化锂水溶液。

7. 按照权利要求 1 或 2 所述的电池, 其特征在于, 所述的阴极活性物质为 $\text{Li}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.9}\text{O}_2$, 阳极为锌片, 电解质溶液为 5 摩尔的氢氧化锂水溶液。

8. 按照权利要求 1 或 2 所述的电池, 其特征在于, 所述的阴极活性物质为 $\text{Li}_{0.9}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$, 阳极为锌片, 电解质溶液为 4 摩尔的氢氧化锂水溶液。

9. 二次锂离子水溶液电池的制备方法, 其特征在于, 所述的方法包括:

1. 将通式 (I) 或 (II) 的阴极活性物质和石墨粉及四氟乙烯粉依次按它们的重量比 1: (2.5-5): (0.1-0.5) 混合在一起, 在镍网上压成片状作为阴极;
2. 用镁、镍或锌片作阳极;
3. 阴极与阳极间用带微孔的耐碱材料如聚酯、橡胶薄膜隔开;
4. 电解质溶液用 4-5 摩尔的氢氧化锂水溶液。

二次锂离子水溶液电池

本发明涉及二次锂离子水溶液电池。属于二次电池领域。

高能电池目前受到广泛重视。人们纷纷研究根据拓扑化学原理合成的碱金属过渡元素复合氧化物，例如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiV_2O_6 等作为阴极物质，与金属锂或锂合金作为阳极组成非水电解质电池或固体电解质电池(J. Electrochem. Soc. Vol. 138, No. 10, October 2859-2864, 1991; EP 0462575A2; EP 0345707A1; U.S.P 4804598; EP 0243926A1)。上述阴极物质可逆性好，性能稳定。但用锂或锂合金作阳极与之组成电池，不能在有水的条件下工作。必须采用某些有机溶剂，例如碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、二甲氧基乙烷(DME)或丙烯酸酯(MA)等，或者它们的混合物，和某些锂盐，例如 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 或 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 为电解质，所述的锂盐不易得到，且价格甚高，由之形成的电解质溶液导电性能也较低。另外，用锂或锂合金作为阳极，电池的安全性较差，锂是一种非常活泼的金属，能与上述电解质溶液发生氧化、分解等作用，使电池失效。同时在电池的充电、放电过程中，会有枝晶生长，穿透隔离层，可造成局部短路，引起爆炸或着火事故，对此已有文献报道。同时该类电池在制造上除了要求无水操作环境外，还需要许多特殊工艺和技术。尽管上述二次非水锂电池有的开路电压可以高达4伏左右，比容量也较大，但由于种种原因至今未能广泛应用。

本发明的目的是提供一种新型的二次锂离子水溶液电池，并提供一系列用于所述电池中新的阴极活性物质。

本发明的二次锂离子水溶液电池主要包括：

1、阴极：由阴极活性物质，石墨和聚四氟乙烯组成，它们的重量比为：1：(2.5-5)：(0.1-0.5)，所述的阴极活性物质为锂与过渡

元素复合氧化物，可供选择的该类氧化物的通式分别为：

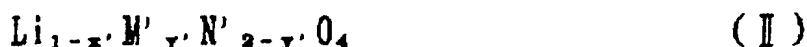


M代表Ni、Co、Mn、Fe、Cu或Cr中的一种或两种元素；

N代表Ni、Co、Fe、Mn、Cr、Zn或Cu。

$$0 < x < 1.3$$

$$0 < y < 0.5$$



M'代表Fe、Cu、Co、Zn、Ni或Cr；

N'代表Mn。

$$0 < x' < 1.0$$

$$0 < y' < 1$$

2、阳极：为金属Mg、Ni或Zn。

3、电解质溶液：为4-5摩尔的氢氧化锂水溶液。

本发明的电池的优点是：用廉价易得的氢氧化锂水溶液作为电解质溶液，避免了采用上述锂盐的缺陷和用有机溶剂的不便，同时使用金属性较低的锌等作阳极，大大提高了电池的安全性。而且制造工艺也比较简单容易。此类电池的比容量为120-200mAh/g（阴极活性物质），开路电压在1.5-2.0伏左右与市售的Ni/Cd和Zn/Mn电池相似，但避免了用有害的Cd作阳极，并有良好的可逆性，能经受深充、深放。

本发明中以前述通式（I）或（II）表示的阴极活性物质是用已知方法制得的，即：将锂和其他所需金属的碳酸盐或硝酸盐或者氧化物按预定的摩尔比混合在一起，研细，于500-1000℃灼烧2-6小时制得。或者将上述金属的硝酸盐水溶液按摩尔比混合，加入碳酸铵溶液，得到沉淀物，于500-1000℃灼烧。也可用其他已知方法制备。通式（I）中含三种过度元素的化合为一类新的化合物。通式（I）中 $0 < y < 0.4$ ， $1 > 1-y > 0.6$ 所代表的化合物，或通式（II）中 $0.2 < y' < 0.4$ ， $1.8 > 2-y' > 1.6$ 所代表的化合物用作阴极活性物质效果更好。

本发明电池的制法是：将所述的阴极活性物质、石墨粉和聚四氟乙烯粉依次按其重量比 1: (2.5-5): (0.1-0.5) 混合在一起，在镍网上压成片状，作为阴极，其面积为5.0平方厘米。阳极用镁、镍或锌片。阴、阳极间用带微孔的耐碱材料如聚酯、橡胶等薄膜隔开。电解质溶液为 4-5 摩尔的氢氧化锂水溶液。

附图简要说明：

图 1、3、5、7、9、11 为相应阴极活性物的 X 光衍射分析图。纵坐标为峰强度，横坐标为 2θ 角。

图 2、4、6、8、10、12 为相应电池的充、放电曲线图。纵坐标为电压伏数，横坐标为分钟数。

为了更清楚地说明本发明，列举以下实施例。但这些对本发明无任何限制。

实例 1.

按照前述的电池制法，将名义组成为 $\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{1.75}\text{O}_4$ 的阴极活性物质，制成阴极，并以锌片作阳极。氢氧化锂电解质水溶液浓度为 5 摩尔，制成电池。其主要性能如下：

开路电压：	1.25-1.50V
平均放电电压：	1.15V
截止放电电压：	0.90V
放电时间：	165min (2mA/cm ² 恒电流放电)
比容量：	138mAh/g (阴极活性物质)

其中阴极活性物质的 X 光衍射分析结果见图 1。

该电池的充放电曲线见图 2。

实例 2.

按照前述的电池制法，将名义组成为 $\text{Li}_{0.9}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{1.75}\text{O}_4$ 的阴极活性物质，制成阳极，并以锌片作阳极。氢氧化锂电解质水溶液浓度为 4.5 摩尔，制成电池。其主要性能如下：

开路电压: 1.25-1.50V
平均放电电压: 1.20V
截止放电电压: 0.90V
放电时间: 150min (2mA/cm²恒电流放电)
比容量: 125mAh/g (阴极活性物质)

其中阴极活性物质的X光衍射分析结果见图3。

该电池的充放电曲线见图4。

实例3.

按照前述的电池制法, 将名义组成为 $\text{LiNi}_{0.27}\text{Co}_{0.73}\text{O}_2$ 的阴极活性物质, 制成阴极, 并以锌片作阳极。氢氧化锂电解质水溶液浓度为5摩尔, 制成电池。其主要性能如下:

开路电压: 1.50-2.00V
平均放电电压: 1.30V~1.40V
截止放电电压: 0.90V
放电时间: 240min (1.6-2.0mAh/cm²恒电流放电)
比容量: 200mAh/g (阴极活性物质)

其中阴极活性物质的X光衍射分析结果见图5。

该电池的充放电曲线见图6。

实例4.

按照前述的电池制法, 将名义组成为 $\text{LiMn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{O}_2$ 的阴极活性物质, 制成阴极, 并以锌片作阳极。氢氧化锂电解质水溶液浓度为5摩尔, 制成电池。其主要性能如下:

开路电压: 1.50-2.00V
平均放电电压: 1.25V
截止放电电压: 0.90V
放电时间: 180min (1.6-2.0mAh/cm²恒电流放电)
比容量: 150Ah/g (阴极活性物质)

其中阴极活性物质的X光衍射分析结果见图7。

该电池的充放电曲线见图8。

实例5.

按照前述的电池制法，将名义组成为 $\text{Li}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$ 的阴极活性物质，制成阴极，并以锌片作阳极。氢氧化锂电解质水溶液浓度为5摩尔，制成电池。其主要性能如下：

开路电压：	1.50-2.00V
平均放电电压：	1.25V
截止放电电压：	0.90V
放电时间：	190min (1.6-2.0mAh/cm ² 恒电流放电)
比容量：	160Ahr/g (阴极活性物质)

其中阴极活性物质的X光衍射分析结果见图9。

该电池的充放电曲线见图10。

实例6.

按照前述的电池制法，将名义组成为 $\text{Li}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ 的阴极活性物质，制成阴极，并以锌片作阳极。氢氧化锂电解质水溶液浓度为4摩尔，制成电池。其主要性能如下：

开路电压：	1.25-1.50V
平均放电电压：	1.15V
截止放电电压：	0.90V
放电时间：	175min (1.6-2.0mAh/cm ² 恒电流放电)
比容量：	145Ahr/g (阴极活性物质)

其中阴极活性物质的X光衍射分析结果见图11。

该电池的充、放电曲线见图12。

说明书附图

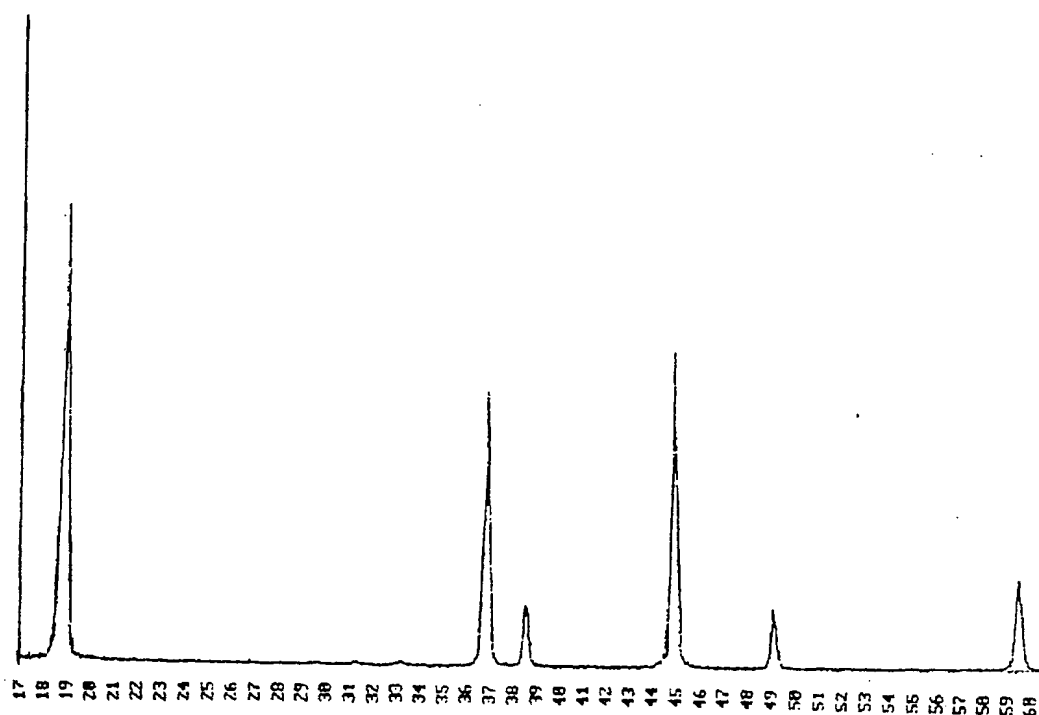


图 1

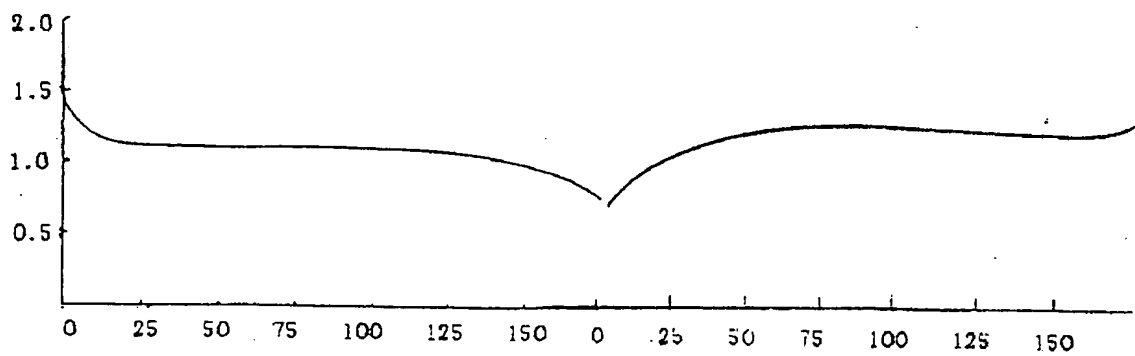


图 2

2000-10

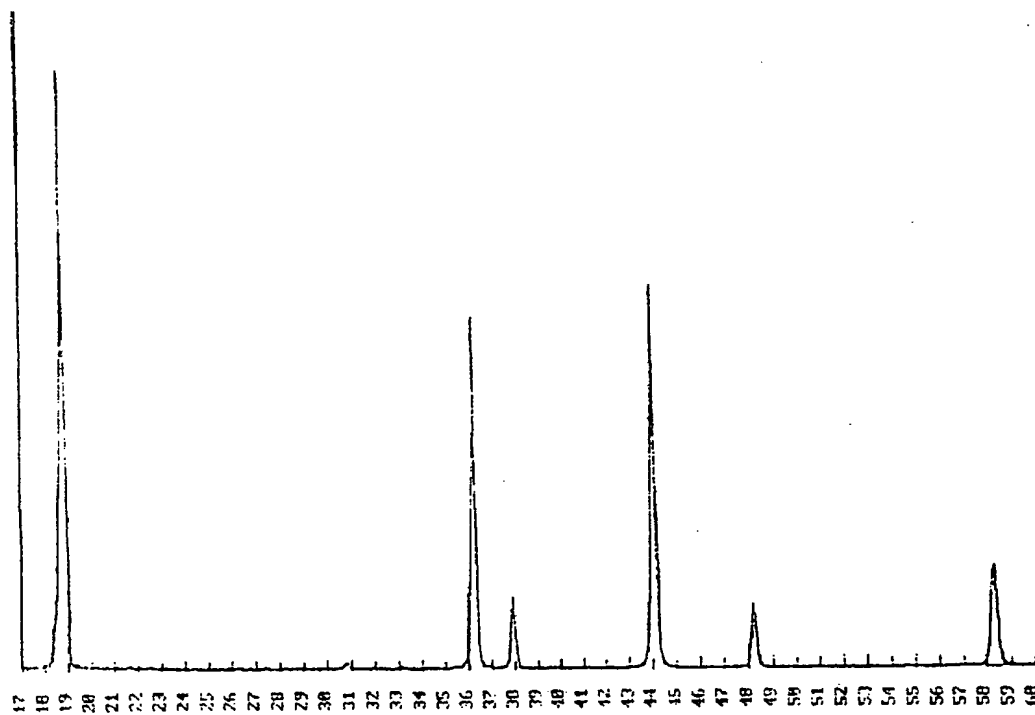


图 3

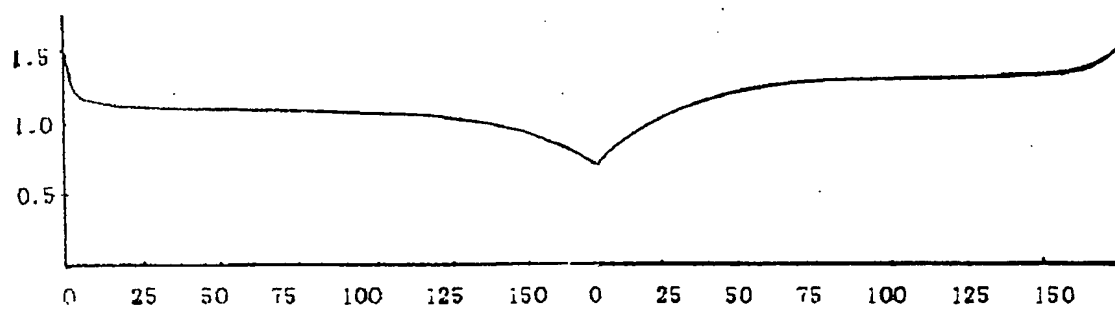


图 4

2005-10

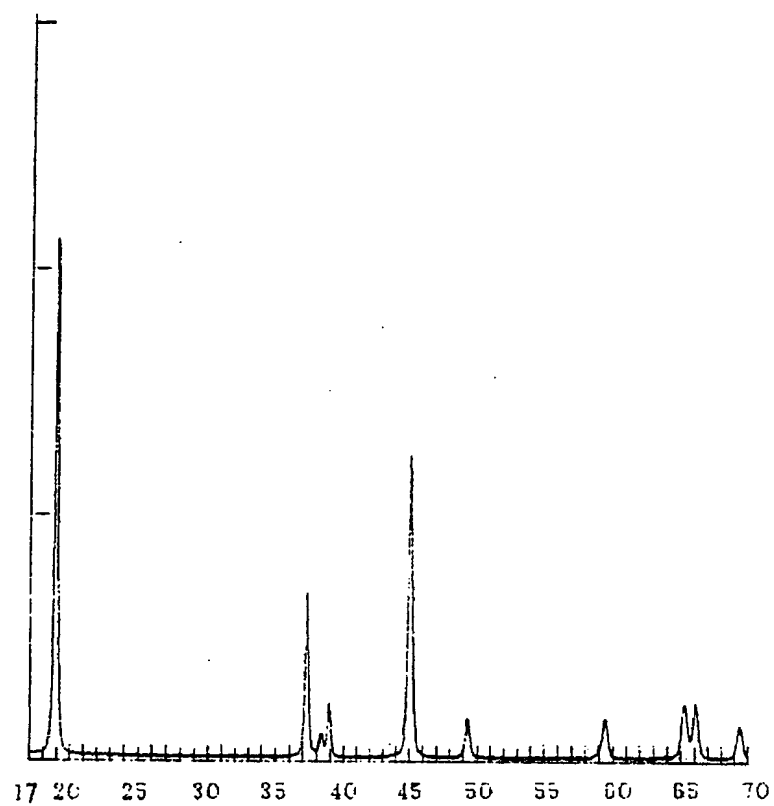


图 5

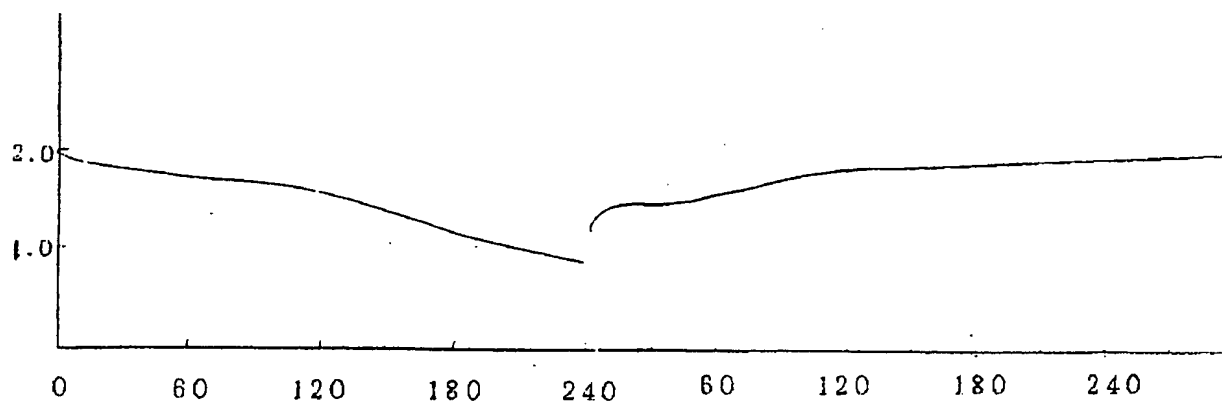


图 6

NO. 1111

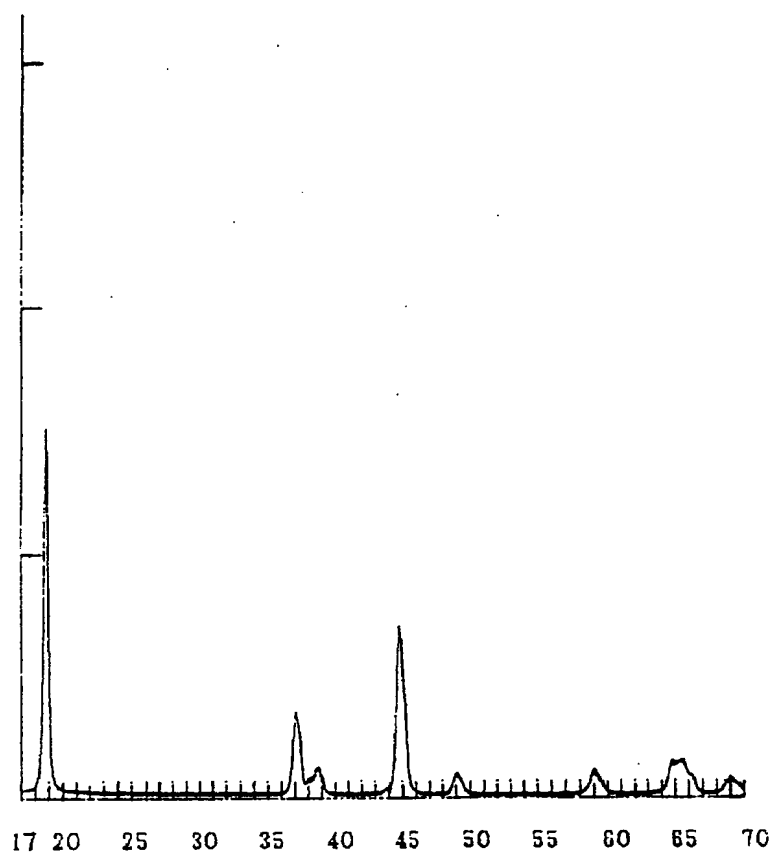


图 7

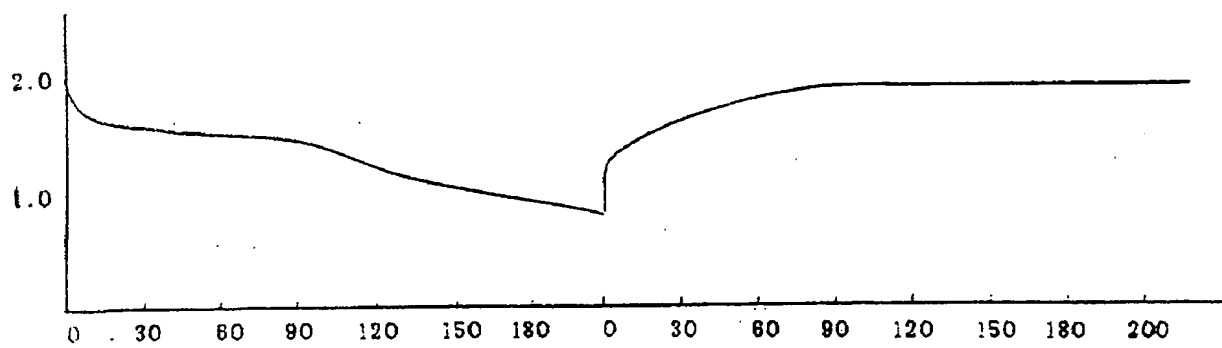


图 8

NO. 10

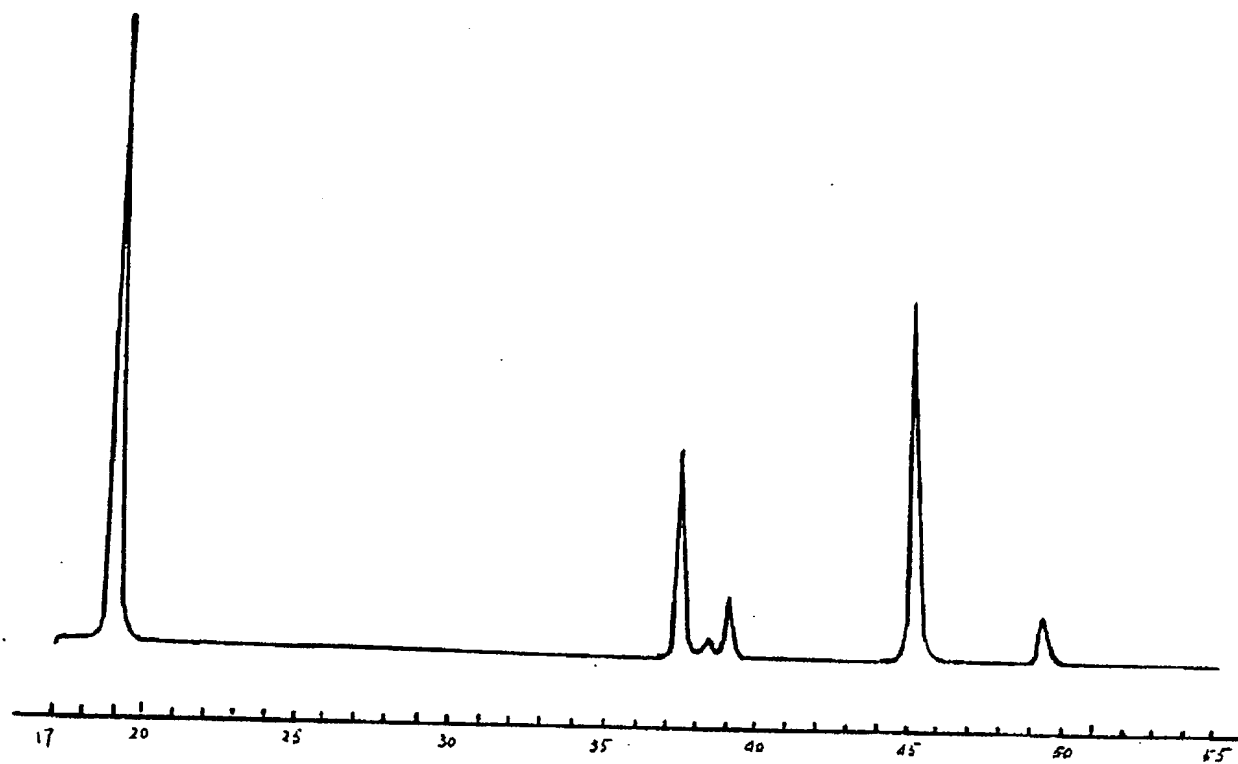


图 9

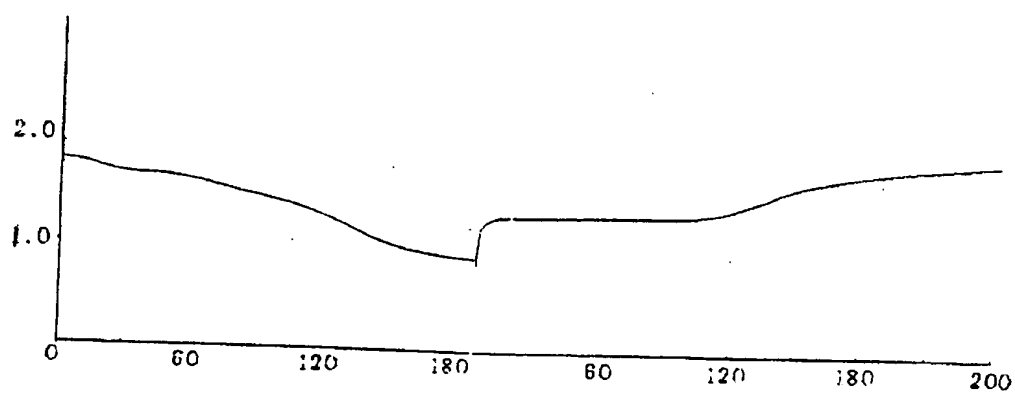


图 10

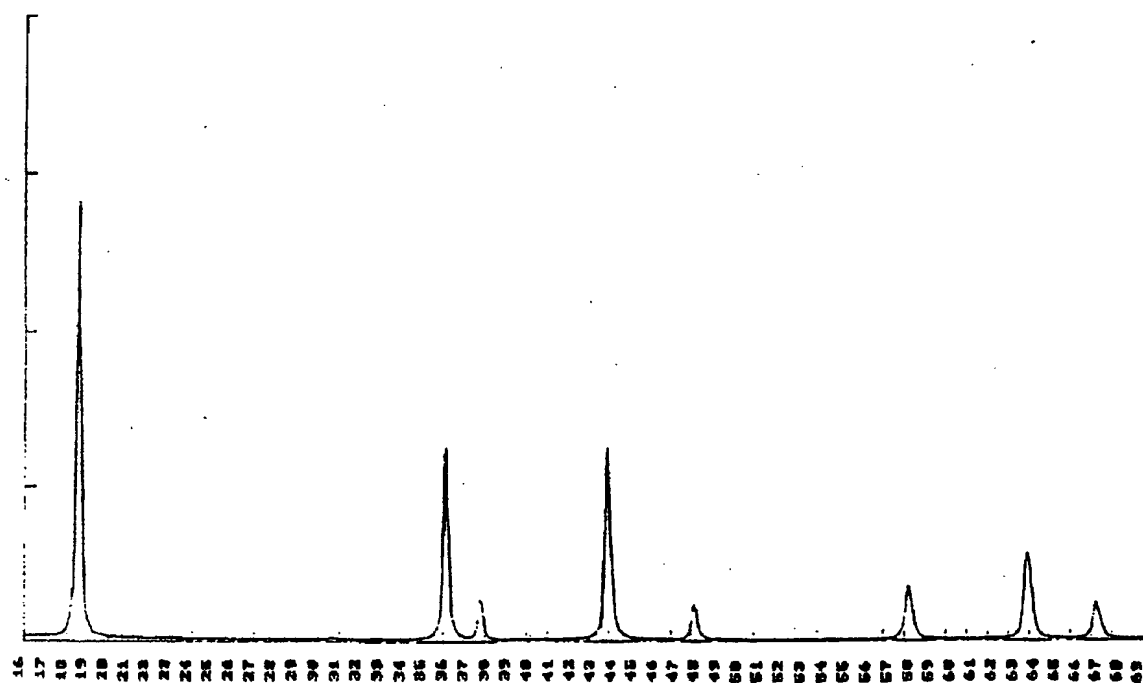


图 1 1

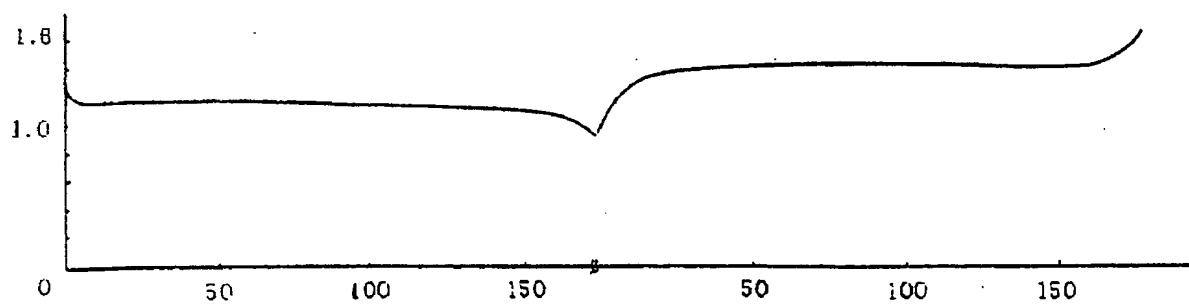


图 1 2